

## TENT COOPERATION TREA /

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ISHIDA, Takashi  
A. Aoki, Ishida & Associates  
Toranomon 37 Mori Building  
5-1, Toranomon 3-chome  
Minato-ku  
Tokyo 105-8423  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 21 February 2001 (21.02.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference G919-PCT	
International application No. PCT/JP99/05498	International filing date (day/month/year) 05 October 1999 (05.10.99)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address TONEN CORPORATION 1-39, Hiroo 1-chome Shibuya-ku, Tokyo 150-8411 Japan	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

## 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☒ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address TONEN GENERAL SEKIYU K.K. 16-1, Kaigan 1-chome Minato-ku Tokyo 105-8572 Japan	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

## 3. Further observations, if necessary:

## 4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned  
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned  
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Yukari NAKAMURA
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 23 May 2000 (23.05.00)	
<b>International application No.</b> PCT/JP99/05498	<b>Applicant's or agent's file reference</b> G919-PCT
<b>International filing date (day/month/year)</b> 05 October 1999 (05.10.99)	<b>Priority date (day/month/year)</b> 05 October 1998 (05.10.98)
<b>Applicant</b> NAGAHARA, Tatsuro et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

02 May 2000 (02.05.00)

☐

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was☐

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Kiwa Mpay

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05498

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/075, G03F7/004, H01L21/027, C08L83/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/075, G03F7/004, H01L21/027, C08L83/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 62-222246, A (Mitsubishi Kasei Kogyo K.K.),	1-4, 8, 9, 12, 13
Y	30 September, 1987 (30.09.87), pages 3 to 7 (Family: none)	5-7, 10, 11, 14
Y	JP, 10-73925, A (Toshiba Corporation), 17 March, 1998 (17.03.98), Par. Nos. [0022], [0023], [0052] - [0055] & KR, 97076092, A	1-14
Y	JP, 10-79381, A (Toshiba Corporation), 24 March, 1998 (24.03.98) (Family: none)	1-14
Y	JP, 9-230600, A (Hitachi, Ltd.), 05 September, 1997 (05.09.97) (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 December, 1999 (17.12.99)Date of mailing of the international search report  
28 December, 1999 (28.12.99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05498

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	US, 4678688, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 07 July, 1987 (07.07.87), column 6, line 13 to column 14, line 11 & JP, 60-221470, A page 3, lower left column, line 5 to page 5, lower left column, line 5	5 1-4,6-14
Y A	JP, 5-132559, A (Agency of Industrial Science and Technology), 28 May, 1993 (28.05.93), Par. No. [0013] (Family: none)	10,11 1-9,12-14
A	JP, 1-203476, A (Toa Nenryo Kogyo K.K.), 16 August, 1989 (16.08.89) (Family: none)	1-14
PA	JP, 11-92666, A (TONEN CORPORATION), 06 April, 1999 (06.04.99) (Family: none)	1-14

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)



EP

US

PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 G919-PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/05498.	国際出願日 (日.月.年) 05.10.99	優先日 (日.月.年) 05.10.98
出願人(氏名又は名称) 東燃株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 2A-2D 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

HIS PAGE BLANK (USPTO)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> G03F7/075, G03F7/004, H01L21/027, C08L83/16

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> G03F7/075, G03F7/004, H01L21/027, C08L83/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 62-222246, A (三菱化成工業株式会社)、30. 9月. 1987 (30. 09. 87)、第3頁-第7頁、(ファミリーなし)	1-4, 8, 9, 12, 13 5-7, 10, 11, 14
Y	JP, 10-73925, A (株式会社東芝)、17. 3月. 1998 (17. 03. 98)、【0022】、【0023】、【0052】-【0055】、&KR, 97076092, A	1-14
Y	JP, 10-79381, A (株式会社東芝)、24. 3月. 1998 (24. 03. 98)、(ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 12. 99

国際調査報告の発送日

28.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子



2M

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 9-230600, A (株式会社日立製作所)、5. 9月. 1997 (05. 09. 97)、(ファミリーなし)	1-14
Y A	US, 4678688, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)、 7. 7月. 1987 (07. 07. 87)、第6欄第13行-第1 4欄第11行、& JP, 60-221470, A, 第3頁左下欄第 5行-第5頁左下欄第5行	5 1-4, 6-14
Y A	JP, 5-132559, A (工業技術院長)、28. 5月. 19 93 (28. 05. 93)、【0013】、(ファミリーなし)	10, 11 1-9, 12-14
A	JP, 1-203476, A (東亜燃料工業株式会社)、16. 8 月. 1989 (16. 08. 89)、(ファミリーなし)	1-14
PA	JP, 11-92666, A (東燃株式会社)、6. 4月. 199 9 (06. 04. 99)、(ファミリーなし)	1-14

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3087  
09/806852  
Translation  
0500

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference G919-PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/05498	International filing date (day/month/year) 05 October 1999 (05.10.99)	Priority date (day/month/year) 05 October 1998 (05.10.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC G03F 7/075, 7/004, H01L 21/027, C08L 83/16		
Applicant TONEN CORPORATION		

1.	This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2.	This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.  <input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  These annexes consist of a total of <u>4</u> sheets.
3.	This report contains indications relating to the following items:  I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

RECEIVED  
AUG - 6 2001  
TC 1700 MAIL ROOM

Date of submission of the demand 02 May 2000 (02.05.00)	Date of completion of this report 14 December 2000 (14.12.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/05498

## I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
pages 1-33, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages 12, filed with the demand  
pages 15-20, filed with the letter of 06 October 2000 (06.10.2000)
- ☒ the drawings:  
pages 1, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages 2,3, filed with the letter of 06 October 2000 (06.10.2000)
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☒ the claims, Nos. 1-11,13,14
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/05498

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	12,15-20	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	12,15-20	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	12,15-20	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

#### Concerning claims 12, 15-20

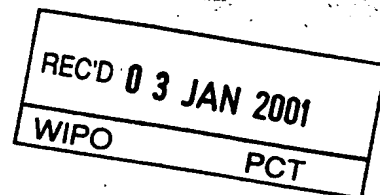
The method disclosed in claim 12 for forming a patterned insulating film using a photosensitive polysilazane composition that contains a polysilazane and a photo-acid generator, where said method includes a process in which conversion to a silica-type ceramic coating is carried out, is neither disclosed in any of the documents cited in the ISR or any of the additional documents cited in the written opinion, nor considered to be obvious.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]



出願人又は代理人 の書類記号 G919-PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P99/05498	国際出願日 (日.月.年) 05.10.99	優先日 (日.月.年) 05.10.98
国際特許分類(IPC) Int. Cl <sup>7</sup> G03F7/075、G03F7/004、H01L21/027、C08L83/16		
出願人(氏名又は名称) 東燃株式会社		

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。  
☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で 4 ページである。
- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
  - ☒ 国際予備審査報告の基礎
  - ☐ 優先権
  - ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
  - ☐ 発明の単一性の欠如
  - ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
  - ☐ ある種の引用文献
  - ☐ 国際出願の不備
  - ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 02.05.00	国際予備審査報告を作成した日 14.12.00		
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 前田 佳与子 電話番号 03-3581-1101 内線 3273	2M	9019

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT 14条)の規定に基づく命令に  
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

- ☒ 明細書 第 1-33 ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☒ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT 19条の規定に基づき補正されたもの  
請求の範囲 第 12 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
請求の範囲 第 15-20 項、 06.10.00 付の書簡と共に提出されたもの
- ☒ 図面 第 1 ページ/図、 出願時に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
図面 第 2, 3 ページ/図、 06.10.00 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☒ 請求の範囲 第 1-11, 13, 14 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性(N)

請求の範囲 12, 15-20

有

請求の範囲 有

進歩性(IS)

請求の範囲 12, 15-20

有

請求の範囲 有

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲 12, 15-20

有

請求の範囲 有

## 2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

## ・請求の範囲第12, 15-20項について

請求の範囲第12項に記載のポリシラザン、光酸発生剤とを組み合わせる含有する感光性ポリシラザン組成物を用い、シリカ系セラミックス被膜に転化させる工程を含んで成るパターン化された絶縁膜の形成方法は、国際調査報告において示された文献、及び見解書において示された追加の文献のいずれにも記載されておらず、また自明の事項でもない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5. (削除)

6.

7. (削除)

8. (削除)

9. (削除)

10. (削除)

11. (削除)

12. ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状

THIS PAGE BLANK (USPTO)

13.

14.

15. (追加) 前記ポリシラザンが、主たる繰り返し単位として  $-(R Si N_3)-$ 、 $-(R Si N_2 O)-$ 、 $-(R Si N O_2)-$  及び  $-(R Si O_3)-$  [式中、Rはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基又はアルキルシリル基である] を含む数平均分子量 300～100,000 のポリオルガノシロキサザンであることを特徴とする、請求の範囲第12項に記載のパターン化された絶縁膜の形成方法。

16. (追加) 前記過酸化物が *t*-ブチルペルオキシベンゾエート、3,3',4,4'-テトラ(*t*-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、または  $\alpha, \alpha'$ -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼンであることを特徴とする、請求の範囲第12項に記載のパターン化された絶縁膜の形成方法。

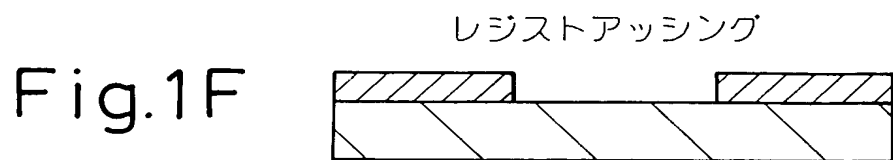
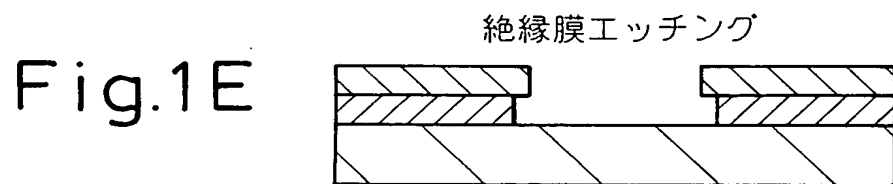
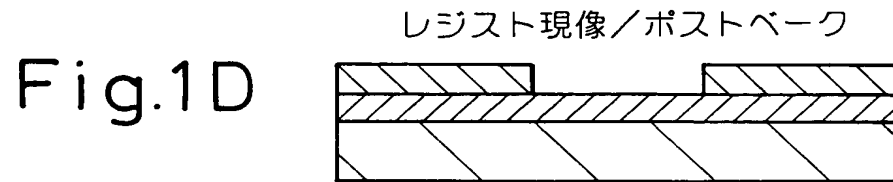
17. (追加) 前記感光性ポリシラザン組成物がさらに増感色素を含むことを特徴とする、請求の範囲第12項に記載のパターン化された絶縁膜の形成方法。

18. (追加) 前記増感色素がクマリン、ケトクマリン及びそれらの誘導体並びにチオピリリウム塩の中から選ばれたことを特徴とする、請求の範囲第17項に記載のパターン化された絶縁膜の形成方法。

19. (追加) 前記感光性ポリシラザン組成物がさらに酸化触媒を含むことを特徴とする、請求の範囲第12項に記載のパターン化された絶縁膜の形成方法。

20. (追加) 前記酸化触媒がプロピオン酸パラジウムであることを特徴とする、請求の範囲第19項に記載のパターン化された絶縁膜の形成方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)



THIS PAGE BLANK (USPTO)



Fig.2A



Fig.2B

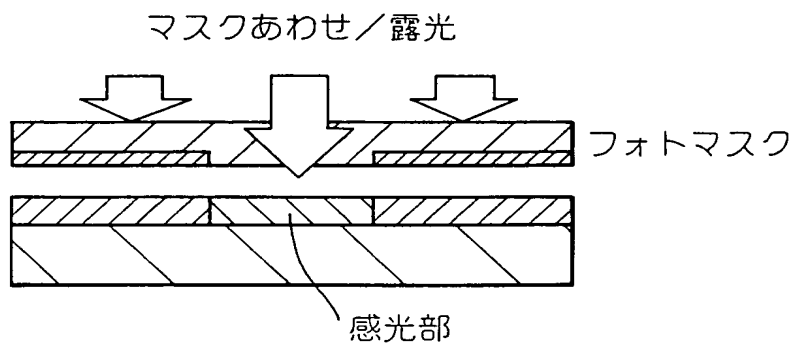
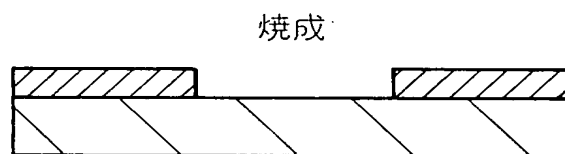


Fig.2C



Fig.2D



THIS PAGE BLANK (USPTO)



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 G03F 7/075, 7/004, H01L 21/027, C08L 83/16</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/20927</p> <p>(43) 国際公開日 2000年4月13日(13.04.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05498</p> <p>(22) 国際出願日 1999年10月5日(05.10.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/282697 1998年10月5日(05.10.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東燃株式会社(TONEN CORPORATION)[JP/JP] 〒150-8411 東京都渋谷区広尾一丁目1番39号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 長原達郎(NAGAHARA, Tatsuro)[JP/JP] 松尾英樹(MATSUO, Hideki)[JP/JP] 青木倫子(AOKI, Tomoko)[JP/JP] 山田一博(YAMADA, Kazuhiro)[JP/JP] 〒356-8505 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社 総合研究所内 Saitama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: <b>PHOTOSENSITIVE POLYSILAZANE COMPOSITION AND METHOD OF FORMING PATTERNED POLYSILAZANE FILM</b></p> <p>(54)発明の名称 感光性ポリシラザン組成物及びパターン化されたポリシラザン膜の形成方法</p> <p>(57) Abstract A photosensitive polysilazane composition which is usable as a positive resist; and a method of forming a patterned polysilazane film from the composition. The composition is characterized by comprising a polysilazane, especially polymethylsilazane or polyphenylsilazane, and a photo-acid generator. A coating film of the photosensitive polysilazane composition is pattern-wise irradiated with light. The irradiated part is dissolved away to obtain a patterned polysilazane film.</p> <div data-bbox="1068 1297 1442 1770"> </div>		

ポジ型レジストとして使用することができる感光性ポリシラザン組成物、及び、このような組成物を用いたパターン化されたポリシラザン膜の形成方法を提供する。本発明による感光性ポリシラザン組成物は、ポリシラザン、特にポリメチルシラザン又はポリフェニルシラザンと、光酸発生剤とを含むことを特徴とする。本発明による感光性ポリシラザン組成物の塗膜に光をパターン状に照射し、当該照射部分を溶解除去すると、パターン化されたポリシラザン膜が得られる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EES	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

感光性ポリシラザン組成物及びパターン化されたポリシラザン膜の形成方法

## 技術分野

本発明は、感光性ポリシラザン組成物、特に光による微細パターンニング加工が可能な膜を形成しうる光分解性ポリシラザン組成物、並びにこのような組成物を用いてパターン化されたポリシラザン膜及び絶縁膜を形成する方法に関する。

## 背景技術

半導体デバイスの製作工程にフォトレジストが用いられることは周知である。フォトレジストには、光照射により現像液に溶けにくくなるネガ型と、逆に光照射により現像液に溶けやすくなるポジ型とがある。

このようなフォトレジストには多くの高度な特性が要求されている。特に、微細化の一途をたどっている半導体デバイスの加工は、それに用いられるフォトレジストにも高い解像度を要求している。一般に、ネガ型に比べてポジ型の方が高い解像度を達成することができる。

また、半導体デバイスの微細パターンニング加工にはドライエッチング法が用いられることが多く、フォトレジストには酸素プラズマに耐えること（耐酸素プラズマ性）も要求される。

フォトレジスト材料としては、一般にアクリル系ポリマーをはじめ多種多様な有機材料が用いられている。フォトレジストは、パターンニング加工（エッチング処理）の完了後に酸素プラズマによるア

ッシング（灰化处理）及び／または適当な溶媒によって除去される。

一方、半導体デバイスや液晶表示装置の製作においては、層間絶縁膜をはじめ様々な要素がパターンニング加工されている。このような要素は、一般に半導体デバイス等の製造工程（例えば、CVDによる配線蒸着工程）において400℃を超える高温に晒される。従って、有機材料では耐熱性が不十分であり、無機材料の使用が望まれる。特に、パターン化されたシリカ系セラミックス膜は、耐熱性の他、耐磨耗性、耐蝕性、絶縁性、透明性、等にも優れた被膜として半導体デバイス、液晶表示装置、プリント回路基板、等に有用であることが知られている。例えば、特開平5-88373号公報に、基板上にポリシラザンを含む塗布液を塗布して塗膜を形成し、該塗膜に酸化雰囲気下で紫外線をパターン状に照射して紫外線露光部分を硬化させた後、紫外線未露光部分を除去することによりセラミックス膜パターンを形成する方法が記載されている。上記のセラミックス膜パターンは、光照射部分が硬化して残留するのでネガ型のフォトレジストであると見ることができる。

上述したように、半導体デバイス等の加工は微細化の一途をたどっている。このため、レジストのタイプとしては解像度の高いポジ型であって耐酸素プラズマ性の高い材料が望まれる。また、パターンニングした被膜を層間絶縁膜として残留させて使用する場合には、上記の微細化に伴う要件の他、層間絶縁膜として要求される高耐熱性、低誘電率、透明性、等にも優れた材料が望まれる。

#### 発明の開示

本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、ポリシラザンに光酸発生剤を添加すると、意外にも光の照射によりポリシラザンが分解し、そ

の後の現像により光照射部分が除去されてパターン化されたポリシラザン膜が得られることを見出し、本発明に到達した。

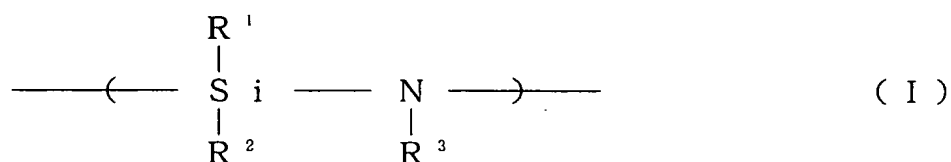
すなわち、本発明によると、

〔１〕ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物、及び

〔２〕ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る、パターン化されたポリシラザン膜の形成方法が提供される。

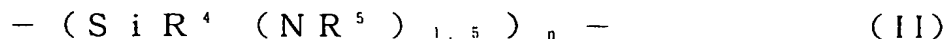
本発明の好ましい実施態様を以下に列挙する。

〔３〕前記ポリシラザンが主として下記一般式（Ⅰ）：



（上式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、これらの基以外でケイ素又は窒素に直結する部分が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表す。）で表される骨格を含む数平均分子量 100～50,000 のポリシラザン又はその変性物であることを特徴とする、〔１〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔４〕前記ポリシラザンが主として下記一般式（Ⅱ）：



（上式中、 $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、これらの基以外でケイ素又は窒素に直結する部分が炭素である基、アルキルシリル基

、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表し、ここで  $n$  は任意の整数である。) で表される骨格を含む数平均分子量 100 ~ 100,000 のポリシラザンであることを特徴とする、〔1〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔5〕前記式 (II) 中、 $R^4$  がメチル基又はフェニル基であり且つ  $R^5$  が水素であることを特徴とする、〔4〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔6〕前記ポリシラザンの変性物が、主たる繰返し単位として  $-(RSiN_3)-$ 、 $-(RSiN_2O)-$ 、 $-(RSiNO_2)-$  及び  $-(RSiO_3)-$  (式中、 $R$  はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基又はアルキルシリル基である) を含む数平均分子量 300 ~ 100,000 のポリオルガノシロキサザンであることを特徴とする、〔3〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔7〕前記光酸発生剤が過酸化物であることを特徴とする、〔1〕項又は〔3〕 ~ 〔6〕項のいずれか一項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔8〕前記過酸化物が  $t$ -ブチルペルオキシベンゾエート、3,3',4,4'-テトラ( $t$ -ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、または  $\alpha,\alpha'$ -ビス( $t$ -ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼンであることを特徴とする、〔7〕項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔9〕さらに増感色素を含むことを特徴とする、〔1〕項又は〔3〕 ~ 〔8〕項のいずれか一項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔10〕前記増感色素がクマリン、ケトクマリン及びそれらの誘導体並びにチオピリリウム塩の中から選ばれたことを特徴とする、



〔 9 〕 項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔 1 1 〕 さらに酸化触媒を含むことを特徴とする、〔 9 〕 又は〔 1 0 〕 項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔 1 2 〕 前記酸化触媒がプロピオン酸パラジウムであることを特徴とする、〔 1 1 〕 項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

〔 1 3 〕 前記溶解除去工程を弱アルカリ水溶液を用いて行うことを特徴とする、〔 2 〕 項に記載の方法。

〔 1 4 〕 〔 2 〕 項に記載の方法により形成されたパターン化されたポリシラザン膜を、周囲雰囲気において放置又は焼成することによりシリカ系セラミックス被膜に転化させる工程を含んで成る、パターン化された絶縁膜の形成方法。

本発明によると、ポリシラザンに光酸発生剤を添加することにより、光をパターン状に照射することによりポリシラザンが分解し、その後の現像によりパターン化されたポリシラザン膜が得られる。

パターン化されたポリシラザン膜は、そのままフォトレジストとして用いることができる。本発明によるフォトレジストはポジ型であるため解像度が高く、しかも有機材料系のレジストよりも耐酵素プラズマ性が高くなる。特に、本発明によるポリシラザン膜は、耐酸素プラズマ性が高いため、2層レジスト法におけるシリコン含有レジストの代替材料として非常に有用である。

また、本発明によりパターン化されたポリシラザン膜を長時間放置又は焼成することにより、層間絶縁膜として好適な高耐熱性、低誘電率、透明性、等に優れたパターン化されたシリカ系セラミックス被膜が得られる。

本発明の感光性ポリシラザン組成物に増感色素を含めることにより、高圧水銀灯などの安価な光源を用いたポジ型パターンニングが可能となる。

さらに、増感色素を含む本発明の組成物に酸化触媒を含めることにより、パターンニング後の被膜焼成時に当該増感色素を分解させることができ、液晶表示装置などの層間絶縁膜として有用な透明なシリカ系セラミックス被膜が得られる。

また、本発明による感光性ポリシラザン組成物に顔料を添加することにより、耐熱性、絶縁性、硬度に優れパターン精度の良好なカラーフィルターやブラックマトリックスを製作することができる。

#### 図面の簡単な説明

第1A～1F図は、従来法による絶縁膜のパターンニング工程を示す概略図である。

第2A～2D図は、本発明によるセラミックス膜のパターンニング工程を示す概略図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

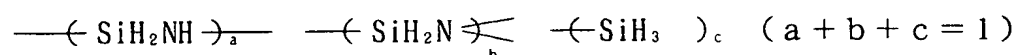
本発明で用いるポリシラザンは、ポリシラザン単独は勿論のこと、ポリシラザンと他のポリマーとの共重合体やポリシラザンと他の化合物との混合物でも利用できる。

用いるポリシラザンには、鎖状、環状又は架橋構造を有するもの、あるいは分子内にこれら複数の構造を同時に有するものがあり、これら単独でもあるいは混合物でも利用できる。

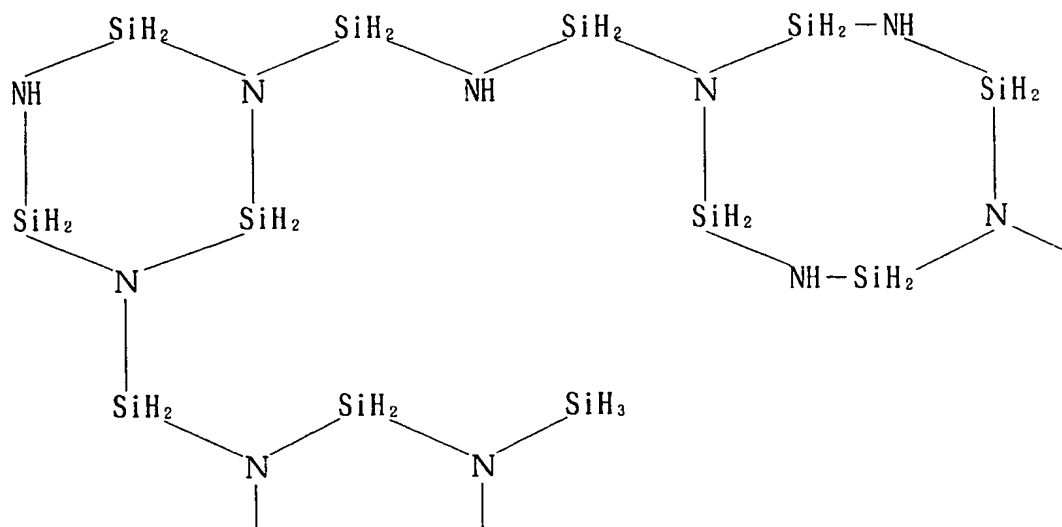
用いるポリシラザンの代表例としては下記のようなものがあるが、これらに限定されるものではない。得られる膜の硬度や緻密性の点からはペルヒドロポリシラザンが好ましく、可撓性の点ではオルガノポリシラザンが好ましい。これらポリシラザンの選択は、当業者であれば用途に合わせて適宜行うことができる。

上記一般式(I)で $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ に水素原子を有するもの

は、ペルヒドロポリシラザンであり、その製造法は、例えば特公昭 63-16325 号公報、D. Seyferth ら Communication of Am. Cer. Soc., C-13, January 1983. に報告されている。これらの方法で得られるものは、種々の構造を有するポリマーの混合物であるが、基本的には分子内に鎖状部分と環状部分を含み、



の化学式で表わすことができる。ペルヒドロポリシラザンの構造の一例を以下に示す。



一般式 (I) で  $R^1$  及び  $R^2$  に水素原子、 $R^3$  にメチル基を有するポリシラザンの製造方法は、D. Seyferth ら Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10 (1984) に報告されている。この方法により得られるポリシラザンは、繰り返し単位が  $(\text{SiH}_2\text{NCH}_3)_n$  の鎖状ポリマーと環状ポリマーであり、いずれも架橋構造をもたない。

一般式 (I) で  $R^1$  及び  $R^3$  に水素原子、 $R^2$  に有機基を有するポリオルガノ (ヒドロ) シラザンの製造法は、D. Seyferth ら Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10 (1984)

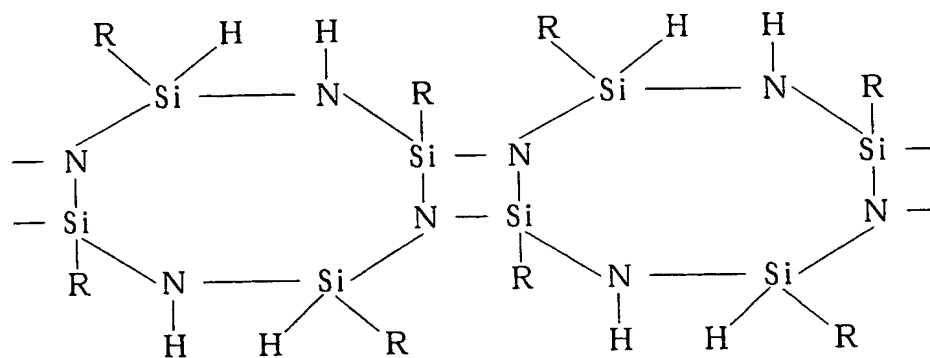
、特開昭 6 1 - 8 9 2 3 0 号公報、同 6 2 - 1 5 6 1 3 5 号公報に報告されている。これらの方法により得られるポリシラザンには、 $-(R^2 Si H N H)-$ を繰り返し単位として、主として重合度が 3 ~ 5 の環状構造を有するものや

$(R^3 Si H N H)_x [(R^2 Si H)_{1-x} N]_{1-x}$  ( $0.4 < x < 1$ ) の化学式で示される分子内に鎖状構造と環状構造を同時に有するものがある。

一般式 (I) で  $R^1$  に水素原子、 $R^2$  及び  $R^3$  に有機基を有するポリシラザン、また  $R^1$  及び  $R^2$  に有機基、 $R^3$  に水素原子を有するものは、 $-(R^1 R^2 Si N R^3)-$ を繰り返し単位として、主に重合度が 3 ~ 5 の環状構造を有している。

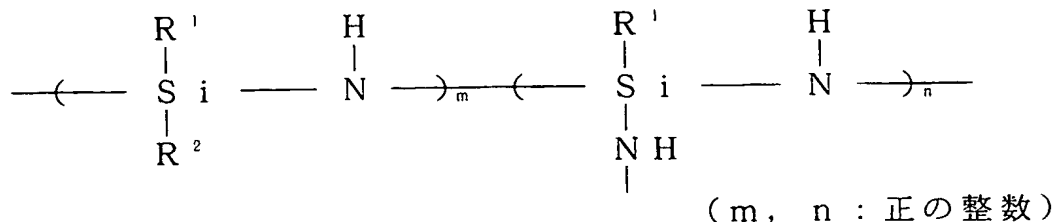
用いるポリシラザンは、上記一般式 (I) で表わされる単位からなる主骨格を有するが、一般式 (I) で表わされる単位は、上記にも明らかなように環状化することがあり、その場合にはその環状部分が末端基となり、このような環状化がされない場合には、主骨格の末端は  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  と同様の基又は水素であることができる。

ポリオルガノ (ヒドロ) シラザンの中には、D. Seyferth ら Communication of Am. Cer. Soc., C-132, July 1984. が報告されている様な分子内に架橋構造を有するものもある。一例を下記に示す。

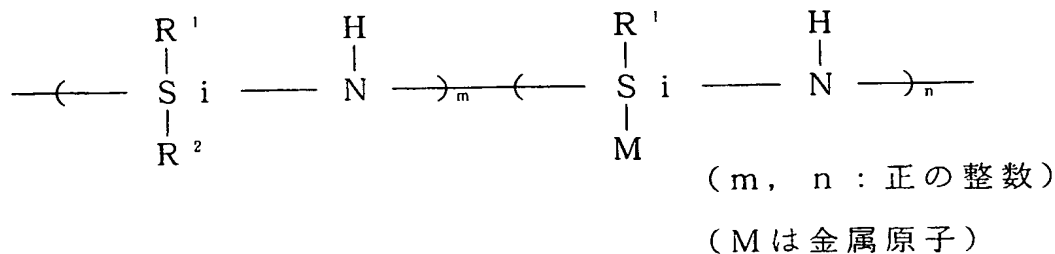


$R = CH_3$

また、特開昭 4 9 - 6 9 7 1 7 号公報に報告されている様な  $R^1$   $Si X_3$  (X:ハロゲン) のアンモニア分解によって得られる架橋構造を有するポリシラザン ( $R^1 Si (NH)_x$ )、あるいは  $R^1 Si X_3$  及び  $R^2_2 Si X_2$  の共アンモニア分解によって得られる下記の構造を有するポリシラザンも出発材料として用いることができる。



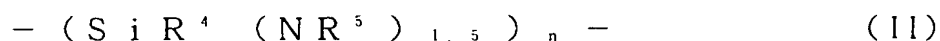
また、ポリシラザン変性物として、例えば下記の構造 (式中、側鎖の金属原子である M は架橋をなしていてもよい) のように金属原子を含むポリメタロシラザンも出発材料として用いることができる。



その他、特開昭 6 2 - 1 9 5 0 2 4 号公報に報告されているような繰返し単位が  $[(SiH_2)_n (NH)_m]$  及び  $[(SiH_2)_r O]$  (これら式中、n、m、r はそれぞれ 1、2 又は 3 である) で表されるポリシロキサザン、特開平 2 - 8 4 4 3 7 号公報に報告されているようなポリシラザンにボロン化合物を反応させて製造する耐熱性に優れたポリボロシラザン、特開昭 6 3 - 8 1 1 2 2 号、同 6 3 - 1 9 1 8 3 2 号、特開平 2 - 7 7 4 2 7 号公報に報告されているようなポリシラザンとメタルアルコキシドとを反応させて

製造するポリメタロシラザン、特開平 1-138108 号、同 1-138107 号、同 1-203429 号、同 1-203430 号、同 4-63833 号、同 3-320167 号公報に報告されているような分子量を増加させたり（上記公報の前 4 者）、耐加水分解性を向上させた（後 2 者）、無機シラザン高重合体や改質ポリシラザン、特開平 2-175726 号、同 5-86200 号、同 5-331293 号、同 3-31326 号公報に報告されているようなポリシラザンに有機成分を導入した厚膜化に有利な共重合ポリシラザン、特開平 5-238827 号、同 6-122852 号、同 6-299188 号、同 6-306329 号、同 6-240208 号、同 7-196986 号公報に報告されているようなポリシラザンにセラミックス化を促進するための触媒化合物を付加又は添加したプラスチックやアルミニウムなどの金属への施工が可能で、より低温でセラミックス化する低温セラミックス化ポリシラザンなども同様に使用できる。

本発明において特に好適なポリシラザンは主として下記一般式（II）：



（上式中、 $R^4$  及び  $R^5$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、これらの基以外でケイ素又は窒素に直結する部分が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表し、ここで  $n$  は任意の整数である。）で表される骨格を含む数平均分子量 100～100,000、好ましくは 300～10,000 のポリシラザンである。最も好適なポリシラザンは、式（II）中、 $R^4$  がメチル基であり且つ  $R^5$  が水素であるポリメチルシラザン又は、式（II）中、 $R^4$  がフェニル基であり且つ  $R^5$  が水素であるポリフェニルシラザンであ

る。

このようなポリシラザンは、通常のポリシラザンを合成する際のアンモノリシスにおいて、出発原料に  $R^4 SiCl_3$  を使用することにより容易に得られる。すなわち、ポリメチルシラザンは  $CH_3 SiCl_3$  から、ポリフェニルシラザンは  $C_6H_5 SiCl_3$  から、それぞれ得られる。ポリシラザンを合成する際のアンモノリシスについては、例えば本出願人による特公昭 63-16325 号公報を参照されたい。

本発明において好適なポリシラザン変性物として、主たる繰り返し単位として  $-(RSiN_3)-$ 、 $-(RSiN_2O)-$ 、 $-(RSiNO_2)-$  及び  $-(RSiO_3)-$  [式中、R はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基又はアルキルシリル基である] を含む数平均分子量 300~100,000 のポリオルガノシロキサザンが挙げられる。このようなポリオルガノシロキサザンは、一般式  $R_n SiX_{4-n}$  [式中、R はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基又はアルキルシリル基であり、X はハロゲン原子であり、そして n は 1 又は 2 である] で示される有機ハロシランを、アンモニア及び水と反応させることにより製造することができる。このようなポリオルガノシロキサザンは、高温で処理した場合でも低い誘電率を示す焼成膜を得ることができるので、特に層間絶縁膜の前駆体として有用である。また、ポリオルガノシロキサザンの場合、主鎖に含まれる酸素含有量を変化させることにより焼成膜の比誘電率を制御でき、所望の比誘電率を容易に得ることができるという利点もある。このようなポリオルガノシロキサザン及びその製造方法の詳細については、本出願人による特願平 10-528633 号明細書を参照されたい。

本発明による感光性ポリシラザン組成物は光酸発生剤を含む。光酸発生剤は、その固有の感光波長域にある光の照射により直接的に又は、増感色素を使用する場合にはその増感色素が励起される波長域にある光の照射により間接的に、励起状態にされる。励起状態となった光酸発生剤によりポリシラザンのSi-N結合が開裂し、ダングリングボンドの状態を経て雰囲気中の水分との反応することによりシラノール(Si-OH)結合が生成するものと考えられる。シラノールは後述の現像液に可溶であるため、感光性ポリシラザン組成物の塗膜の光照射部分のみが溶解除去され、ポジ型のパターンニングが達成される。

当該光酸発生剤は過酸化物であることができる。過酸化物系の光酸発生剤の具体例として、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、t-ブチルペルオキシベンゾエート、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、メチルシクロヘキサノンペルオキシド、メチルアセトアセテートペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、1, 1-ビス(t-ヘキシルペルオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-t-ブチルペルオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロドデカン、2, 2-ビス(t-ブチルペルオキシ)ブタン、n-ブチル 4, 4-ビス(t-ブチルペルオキシ)バレレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、p-メンタンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド



、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ヘキシルヒドロペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシノー3、イソブチリルペルオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ステアロイルペルオキシド、コハク酸ペルオキシド、*m*-トルオイルベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ジ-*n*-プロピルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルペルオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)ペルオキシジカーボネート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(ネオデカノイルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルペルオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルペルオキシネオデカノエート、*t*-ブチルペルオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルペルオキシピバレート、*t*-ブチルペルオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチ

ルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシイソブチレート、*t*-ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルペルオキシマレイン酸、*t*-ブチルペルオキシ 3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-(*m*-トルオイルペルオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルペルオキシ 2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルペルオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルペルオキシアセテート、*t*-ブチルペルオキシ-*m*-トルオイルベンゾエート、ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソフタレート、*t*-ブチルペルオキシアリルモノカーボネート、*t*-ブチルトリメチルシリルペルオキシド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン、1, 3-ジ(*t*-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゼン、等が挙げられる。当該光酸発生剤は、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル又はニトロベンジルエステルであることもできる。ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル系の光酸発生剤の具体例として、1, 2-ナフトキノン-(2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノン-(2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと6-ジアゾ-5, 6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフタレン-1-スルホン酸との(モノ〜トリ)エステル、2, 3, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノンと6-ジアゾ-5, 6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフタレン-1-スルホン酸との(モノ〜トリ)エステル、等が挙げられる。ニトロベンジルエステル系の光酸発生剤の具体例として、ニトロベンジルトシレート、ジニトロベンジルトシレート、ニトロベンジルクロライド、ジニトロベンジルクロライド、ニトロベンジルブロミド、ジニトロベ

ンジルブロミド、ニトロベンジルアセテート、ジニトロベンジルアセテート、ニトロベンジルトリクロロアセテート、ニトロベンジルトリフルオロアセテート、等が挙げられる。その他の光酸発生剤としてベンゾイントシレートも有用である。必要に応じてこれらの光酸発生剤を組み合わせ使用することもできる。

本発明による感光性ポリシラザン組成物は、上記光酸発生剤を、その種類及び用途に応じ、一般にポリシラザン重量に対して0.05～50重量%の量で含有する。光酸発生剤の含有量が0.05重量%よりも少ないと、分解反応速度が極めて遅くなり、反対に50重量%よりも多くなると、ポリシラザン由来の特徴である緻密な膜が得難くなる。光酸発生剤は、ポリシラザン重量に対して0.1～20重量%、より好ましくは1～20重量%の量で含まれることが好ましい。

本発明による感光性ポリシラザン組成物の調製は、ポリシラザンに上記光酸発生剤を添加することにより行われる。光酸発生剤を均一に混合することが好ましく、そのためにはポリシラザンと光酸発生剤を十分に攪拌しながら混合することや、それぞれを後述の溶剤に溶かして希釈してから混合することが望ましい。特に、混合に際して光酸発生剤が固体である場合には、これを溶剤に溶かしてから混合することが好ましい。

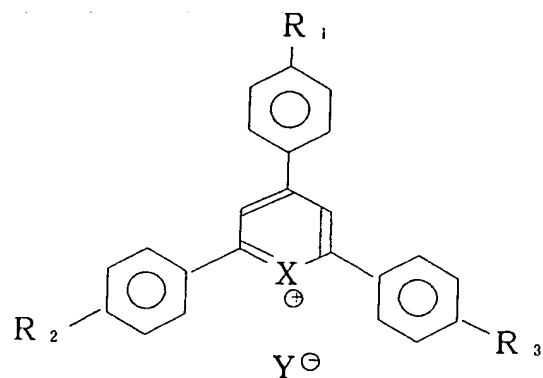
添加時の温度や圧力に特に制限はなく、室温、大気圧下で添加を行うことができる。但し、光酸発生剤が励起されないよう、その添加時から後述の現像工程に至るまでは、使用する光酸発生剤の感光波長を含まない環境下、好ましくは暗所、で作業することが望ましい。

本発明による感光性ポリシラザン組成物に増感色素を混合すると有利な場合がある。光酸発生剤によっては、例えば3, 3', 4,

4'-テトラ（t-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノンのように、それ自体が励起される波長域が約330nmより短いものがある。光照射を、KrF系（248nm）、ArF系（193nm）、等のエキシマレーザーを使用して行う場合には、光酸発生剤が直接励起されるので増感色素は必要がない。しかしながら、高圧水銀灯（360～430nm）などの安価な光源を用いる場合には、当該波長域で励起される増感色素を組み合わせることにより間接的に光酸発生剤を励起させることができる。このように、増感色素を組み合わせることにより、本発明の感光性ポリシラザン組成物は常用の安価な光源を用いたパターンニングが可能となる。

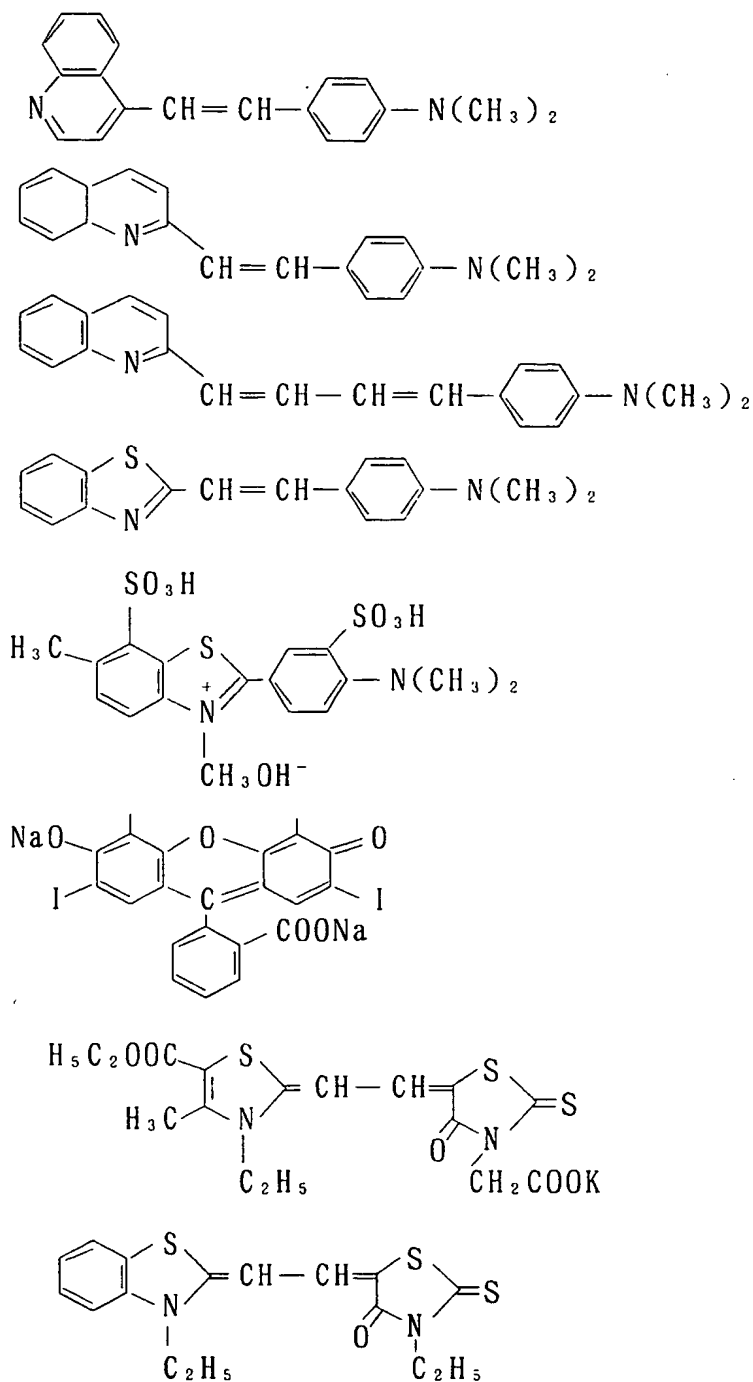
本発明の感光性ポリシラザン組成物に使用することができる増感色素として、クマリン、ケトクマリン及びそれらの誘導体、チオピリリウム塩、等、具体的には、p-ビス（o-メチルスチリル）ベンゼン、7-ジメチルアミノ-4-メチルキノロン-2、7-アミノ-4-メチルクマリン、4,6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、2-（p-ジメチルアミノスチリル）-ピリジルメチルヨージド、7-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、2,3,5,6-1H,4H-テトラヒドロ-8-メチルキノリジノ-9,9a,1-gh>クマリン、7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、7-ジメチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、7-アミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、2,3,5,6-1H,4H-テトラヒドロキノリジノ-9,9a,1-gh>クマリン、7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルクマリン、7-エチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、2,3,5,6-1H,4H-テトラヒドロ-9-カルボエトキシキノリジノ-9,9a,1-gh>クマリン、3-（2'-N-メチルベンズイミダゾリル

) - 7 - N, N-ジェチルアミノクマリン、N-メチル-4-トリフルオロメチルピペリジノー<3, 2-g>クマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-ベンゾチアゾリルエチルヨージド、3-(2'-ベンズイミダゾリル)-7-N, N-ジェチルアミノクマリン、3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-N, N-ジェチルアミノクマリン、並びに下式で表されるピリリウム塩及びチオピリリウム塩が挙げられる。



X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Y
S	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	BF <sub>4</sub>
S	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	BF <sub>4</sub>
S	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	BF <sub>4</sub>
S	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	BF <sub>4</sub>
S	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	ClO <sub>2</sub>
O	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	SbF <sub>6</sub>

さらに別の増感色素の具体例として以下の化合物が挙げられる。



特に好適な増感色素は、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン及び7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリンである。

増感色素を組み合わせる場合、本発明による感光性ポリシラザン

組成物中、上記増感色素を、ポリシラザン重量に対して一般に 0.05～50重量%、好ましくは1～20重量%の量で含有させればよい。

本発明による感光性ポリシラザン組成物に増感色素を混合した場合には、得られる被膜が着色することがある。当該組成物をフォトリソグラフとして使用する場合には、所望のパターニング加工の終了後に当該レジストを除去するので、レジストの着色が問題となることはほとんどない。しかしながら、本発明の組成物を用いてパターニングされた層間絶縁膜を製作する場合など、増感色素を含む被膜をパターニング後に除去することなく使用する場合には、焼成後の被膜が可視光に対して透明であることが必要な場合もある。このような場合でも、本発明の組成物に含まれる光酸発生剤が被膜焼成時に増感色素を分解して被膜を透明化することが可能である。さらに、光反応には直接関与しないが、被膜焼成時に増感色素を分解せしめる酸化触媒を本発明の組成物に別途添加することにより、一層透明な被膜を得ることができる。このような酸化触媒の例として、プロピオン酸パラジウム、酢酸パラジウム、アセチルアセトナート白金、エチルアセトナート白金、パラジウム微粒子、白金微粒子などの金属の有機化合物や微粒子等が挙げられる。

酸化触媒を添加する場合、本発明による感光性ポリシラザン組成物中、ポリシラザン重量に対して一般に 0.05～10重量%、好ましくは 0.1～5重量%の量で含有させればよい。また、このような酸化触媒を添加することにより、不要な色素を分解し脱色する他、ポリシラザンのセラミックス化を促進することもできる。

本発明の別の態様として、上記の感光性ポリシラザン組成物に顔料を添加することにより、耐熱性、絶縁性、硬度に優れパターン精度の良好なカラーフィルターやブラックマトリックスの作製に適し



たポリシラザン組成物を得ることができる。本発明による顔料を含有する感光性ポリシラザン組成物から得られるカラーフィルターやブラックマトリックスは、顔料がシリカ系セラミックス中に分散されているため、酸素が遮断され耐熱性（高温での耐酸化性）に優れると共に、顔料自体が導電性であってもカラーフィルターやブラックマトリックスとしては絶縁体となる。また、シリカ系セラミックス膜はアクリルやポリイミドといった一般的な有機膜と比べて硬度が高いので、カラーフィルターやブラックマトリックスの表面での作業性（膜の堆積、配線付け、ボンディング作業）が良好となり、歩留りを高めることができる。さらに、加熱時にセラミックス膜から発生する脱ガス量も一般的な有機膜から発生する脱ガス量よりも非常に少なくなる。

本発明の感光性ポリシラザン組成物に添加することができる顔料の例として、グラファイト、カーボンブラック、チタンブラック、酸化鉄、銅クロム系ブラック、銅鉄マンガン系ブラック、コバルト鉄クロム系ブラック、等が挙げられる。顔料添加量は、一般にポリシラザン重量に対して0.05～1000重量%、好ましくは10～500重量%である。

顔料を使用する場合、本発明による顔料を添加した感光性ポリシラザン組成物の調製は、ポリシラザンに上記光酸発生剤及び／又は上記増感色素及び／又は上記酸化触媒並びに顔料を添加することにより行われる。添加順序は特に問題ではないが、両者を均一に混合することが好ましく、そのためには添加時に十分に攪拌しながら混合することや、光酸発生剤及び／又は上記増感色素及び／又は上記酸化触媒を後述の溶剤に溶かし又は分散させて希釈してから混合することが望ましい。

溶剤を使用する場合には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチ

ルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン、等の芳香族化合物；シクロヘキサン；シクロヘキセン；デカヒドロナフタレン；ジペンテン；*n*-ペンタン、*i*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*i*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i*-ヘプタン、*n*-オクタン、*i*-オクタン、*n*-ノナン、*i*-ノナン、*n*-デカン、*i*-デカン、等の飽和炭化水素化合物；エチルシクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；*p*-メンタン；ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、等のエーテル類；メチルイソブチルケトン（MIBK）等のケトン類；酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシル、ステアリン酸ブチル、等のエステル類、等を使用することが好ましい。これらの溶剤を使用する場合、ポリシラザンの溶解度や溶剤の蒸発速度を調節するために、2種類以上の溶剤を混合してもよい。

溶剤の使用量（割合）は、後に採用するコーティング方法により作業性がよくなるように選択され、また用いるポリシラザンの平均分子量、分子量分布、その構造によって異なるので、適宜、自由に混合することができる。しかしながら、ポリシラザンの安定性や製造効率を考慮し、ポリシラザン濃度は0.1～50重量%、より好適には0.1～40重量%とすることが好ましい。

また、本発明による感光性ポリシラザン組成物に、必要に応じて適当な充填剤及び／又は増量剤を加えることができる。充填剤の例としてはシリカ、アルミナ、ジルコニア、マイカを始めとする酸化物系無機物あるいは炭化珪素、窒化珪素等の非酸化物系無機物の微粉等が挙げられる。また用途によってはアルミニウム、亜鉛、銅等の金属粉末の添加も可能である。これら充填剤は、針状（ウィスカーを含む。）、粒状、鱗片状等種々の形状のものを単独又は2種以上混合して用いることができる。又、これら充填剤の粒子の大きさは1回に適用可能な膜厚よりも小さいことが望ましい。また充填剤

の添加量はポリシラザン 1 重量部に対し、0.05 重量部～10 重量部の範囲であり、特に好ましい添加量は 0.2 重量部～3 重量部の範囲である。

本発明の感光性ポリシラザン組成物には、必要に応じて各種顔料、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、分散剤、表面改質剤、可塑剤、乾燥促進剤、流れ止め剤を加えてもよい。

本発明によると、上記感光性ポリシラザン組成物を用いてパターン化されたシリカ系セラミックス膜を形成する方法も提供される。すなわち、本発明の方法は、ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る。

本発明による感光性ポリシラザン組成物の塗膜の形成は、一般的な塗布方法、即ち、浸漬、ロール塗り、バー塗り、刷毛塗り、スプレー塗り、フロー塗り、スピコート、等の方法を採用し、シリコン基板、ガラス基板、等の適当な基板上で行うことができる。また、基材がフィルムである場合にはグラビア塗布も可能である。所望により塗膜の乾燥工程を別に設けることもできる。

塗膜は必要に応じて 1 回又は 2 回以上繰り返して塗布することにより所望の膜厚とすることができる。所望の膜厚は用途により異なるが、例えば、フォトレジストの場合には 0.05～2  $\mu\text{m}$ 、層間絶縁膜の場合には 0.5～4  $\mu\text{m}$ 、カラーフィルターやブラックマトリックスの場合には 0.3～3  $\mu\text{m}$ 、等が目安となる。

本発明の感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成した後、該塗膜を乾燥させ且つその後の脱ガス量を減少させるため、該塗膜をプリベーク（加熱処理）することが好ましい。プリベーク工程は、一般

に 40 ~ 200 °C、好ましくは 60 ~ 120 °C の温度で、ホットプレートによる場合には 10 ~ 180 秒間、好ましくは 30 ~ 90 秒間、クリーンオープンによる場合には 1 ~ 30 分間、好ましくは 5 ~ 15 分間、実施することができる。

本発明の感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成し、必要に応じてプリベーク処理した後、該塗膜に光をパターン状に照射する。このような光源としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、エキシマレーザー、等を使用することができる。照射光としては半導体のような超微細加工を除き、360 ~ 430 nm の光（高圧水銀灯）を使用することが一般的である。中でも、液晶表示装置の場合には 430 nm の光を使用することが多い。このような場合に本発明の感光性ポリシラザン組成物に増感色素を組み合わせると有利であることは上述した通りである。

照射光のエネルギーは、光源や所期の膜厚にもよるが、一般に 5 ~ 4000 mJ / cm<sup>2</sup>、好ましくは 10 ~ 2000 mJ / cm<sup>2</sup> とする。このエネルギーが 5 mJ / cm<sup>2</sup> よりも低いとポリシラザンが十分に分解せず、反対に 4000 mJ / cm<sup>2</sup> よりも高いと、露光過多となり、ハレーションの発生を招く場合がある。

パターン状に照射するためには一般的なフォトマスクを使用すればよく、そのようなフォトマスクについては当業者であれば周知である。

照射の際の環境は、一般に周囲雰囲気（大気中）や窒素雰囲気とすればよいが、ポリシラザンの分解を促進するために酸素含有量を富化した雰囲気を採用してもよい。

パターン状に照射を受けた感光性ポリシラザン組成物の露光部分では、ポリシラザンの Si - N 結合が開裂し、ダングリングボンドの状態を経て雰囲気中の水分との反応することによりシラノール（

S i - O H) 結合が生成し、ポリシラザンが分解する。このシラノール結合の生成を促進するために、露光後のポリシラザン組成物に水、好ましくは純水を接触させてもよい。照射後の塗膜を現像することにより、感光性ポリシラザン組成物の露光部分が除去され、未露光部分が基板上に残留してパターン（ポジ型）が形成される。残留するポリシラザンは後述の現像液にはほとんど膨潤しないので、照射光のパターンと分解除去されるポリシラザンのパターンはほぼ完全に一致し、良好なパターン精度（解像度）が得られる。

感光性ポリシラザン組成物の露光部分の除去、すなわち現像に際しては、現像液としてアルカリ水溶液を使用することができる。このようなアルカリ水溶液として、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、珪酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、等の水溶液が挙げられる。本発明における現像では、業界標準のアルカリ現像液である約 2 % の TMAH 水溶液を使用すると便利である。

現像に要する時間は、膜厚や溶剤にもよるが、一般に 0. 1 ～ 5 分、好ましくは 0. 5 ～ 3 分である。また、現像処理温度は、一般に 20 ～ 50 °C、好ましくは 20 ～ 30 °C である。

現像により、感光性ポリシラザン組成物の露光部分が除去され、パターンニングが完了する。パターン化されたポリシラザン膜は、そのまま化学耐性の強いフォトレジストとして用いることができる。本発明によるフォトレジストはポジ型であるため解像度が高く、しかも耐ドライエッチング性の高いフォトレジストとなる。特に、本発明によるフォトレジストは、耐酸素プラズマ性が高いので、2 層レジスト法におけるシリコン含有レジストの代替材料として非常に有用である。

本発明によるフォトレジストを保護膜として下層又は基板をエッ

チングした後、用済みとなったフォトレジストを除去する。本発明のフォトレジストの除去には、上述のポリシラザン溶剤を使用してポリシラザンを溶解除去すればよい。

本発明によりパターン化されたポリシラザン膜を層間絶縁膜等として残留させて使用する場合には、長時間放置又は焼成することにより、高耐熱性、低誘電率、透明性、等に優れたシリカ系セラミックス被膜に転化させればよい。現像後のポリシラザン膜を放置する場合、一般に周囲雰囲気（大気中、室温）において長時間、例えば、1日以上、放置すればよい。また、焼成する場合には、焼成温度は、用いるポリシラザンの種類や基板、電子部品、等の耐熱性にもよるが、一般に50～1000℃、好ましくは100～1000℃、より好ましくは150℃～450℃とする。焼成時間は、一般に5分以上、好ましくは10分以上とする。焼成雰囲気は、一般に周囲雰囲気（大気中）とすればよいが、ポリシラザンの酸化を促進するために酸素含有量及び／又は水蒸気分圧を富化した雰囲気を採用してもよい。

このようにして得られたシリカ系セラミックス被膜は、誘電率5以下、場合によっては誘電率3.3以下、抵抗率 $10^{13} \Omega \text{ cm}$ 以上を示すことができる。

本発明によると、ポリシラザンを直接フォトリソグラフィ工程でパターンニングできるので、絶縁膜などのセラミックス膜のパターンニング工程で従来のフォトレジストが不要となり、工程の簡略化が図られる。すなわち、従来法では、第1A～1F図に示したように、（1A）基板上に絶縁膜を形成するための塗布／焼成工程、（1B）絶縁膜上にレジストを形成するための塗布／プリベーク工程、（1C）フォトマスクを介してパターン状に露光するマスク合わせ／露光工程、（1D）レジストの現像／ポストベーク工程、（1E

）絶縁膜のエッチング工程及び（１Ｆ）レジストアッシング工程を要するが、本発明によると、第２Ａ～２Ｄ図に示したように、（２Ａ）ポリシラザンを塗布する工程、（２Ｂ）フォトマスクを介してパターン状に露光するマスク合わせ／露光工程、（２Ｃ）現像工程及び（２Ｄ）焼成工程を必要とするのみであり、レジスト塗布／プリベーク工程及びレジストアッシング工程を省くことができ、非常に有利である。

以下の実施例により本発明をさらに説明する。

### 実施例 1

ポリフェニルシラザンの２０％酢酸ブチル溶液に光酸発生剤ｔ－ブチルペルオキシベンゾエートをポリフェニルシラザンに対して１５重量％添加した。

この溶液をシリコンウェハーにスピンコート（回転数１５００rpm）し、塗膜を形成させた。この塗膜を７０℃で２０分間温風乾燥した後、所定のパターンを有するフォトマスクを介して波長２４８nmのKrFエキシマレーザー光を１００mJ/cm<sup>2</sup>照射した。

照射後、塗膜を純水中に２分間浸漬した。その後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）の２％水溶液（現像液）に塗膜を３分間浸漬したところ、塗膜の光照射部分が溶解してフォトマスクに由来するパターンが形成された。パターンニングの精度は０．７５μm以上であった。

パターンニング後の塗膜を、さらに乾燥させ且つその後の脱ガス量を減少させるため、ホットプレートにより大気雰囲気中、１７０℃で１０分間加熱処理した。加熱処理後の塗膜の膜厚は０．４５μmであった。

このパターンニングされた塗膜を有するシリコンウェハーをアッシャー（酸素プラズマ灰化装置）に入れ、500ミリトル（約66.6Pa）で500W、13.56MHzの高周波電力を投入し、酸素プラズマに10分間晒した。その後、シリコンウェハーを取り出して塗膜の膜厚を測定したところ0.43 $\mu$ mであり、約96%の残存率を示した。このことは、本発明による感光性ポリフェニルシラザンがフォトレジストとして有用であることを示すものである。

## 実施例 2

ポリメチルシラザンの15%酢酸シクロヘキシル溶液に光酸発生剤3, 3', 4, 4'-テトラ（*t*-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノンポリメチルシラザンに対して5重量%添加した。

この溶液をシリコンウェハーにスピンコート（回転数1500rpm）し、塗膜を形成させた。この塗膜を70℃で20分間温風乾燥した後、所定のパターンを有するフォトマスクを介して波長248nmのKrFエキシマレーザー光を100mJ/cm<sup>2</sup>照射した。

照射後、塗膜を純水中に2分間浸漬した。その後、TMAHの2%水溶液（現像液）に塗膜を3分間浸漬したところ、塗膜の光照射部分が溶解してフォトマスクに由来するパターンが形成された。パターンニングの精度は0.75 $\mu$ m以上であった。

パターンニング後の塗膜を、さらに乾燥させ且つその後の脱ガス量を減少させるため、ホットプレートにより大気雰囲気中、170℃で10分間加熱処理した。加熱処理後の塗膜の膜厚は0.51 $\mu$ mであった。

このパターンニングされた塗膜を有するシリコンウェハーをアッシャーに入れ、500ミリトル（約66.6Pa）で500W、13



56 MHzの高周波電力を投入し、酸素プラズマに10分間晒した。その後、シリコンウェハーを取り出して塗膜の膜厚を測定したところ0.48  $\mu\text{m}$ であり、約94%の残存率を示した。このことは、本発明による感光性ポリメチルシラザンがフォトレジストとして有用であることを示すものである。

### 比較例

アクリル系のポジレジスト（TOK社製：OFPR-800）をシリコンウェハーに塗布し、約2  $\mu\text{m}$ の塗膜を形成させた。この膜をホットプレートにより大気雰囲気中、140℃で20分間加熱処理した。

このレジスト膜を実施例1と同様にアッシャー内で酸素プラズマに晒したところ、膜はすべて消滅した。

### 実施例 3

ポリメチルシラザンの15%酢酸シクロヘキシル溶液に光酸発生剤3, 3', 4, 4'-テトラ（*t*-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノンポリメチルシラザンに対して5重量%添加し、さらに増感色素7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロエチルクマリンをポリメチルシラザンに対して10重量%添加した。

この溶液をシリコンウェハーにスピコート（回転数1500 rpm）し、塗膜を形成させた。この塗膜を50℃で10分間温風乾燥した後、所定のパターンを有するフォトマスクを介して高圧水銀灯の光を50 mJ/cm<sup>2</sup>照射した。

照射後、塗膜を純水中に2分間浸漬した。その後、TMAHの2%水溶液（現像液）に塗膜を3分間浸漬したところ、塗膜の光照射部分が溶解してフォトマスクに由来するパターンが形成された。

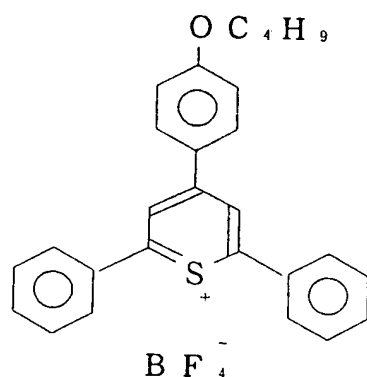
パターンニング後の塗膜をホットプレートにより150℃で3分間予備焼成した後、300℃のクリーンオープン内で1時間焼成して

塗膜をセラミックス化した。焼成膜の膜厚は  $0.50 \mu\text{m}$  であった。

焼成膜は、抵抗率  $5 \times 10^{11}$  及び誘電率  $3.0$  を示した。また、焼成膜の透過率は、 $500 \text{ nm}$  で  $99.9\%$ 、 $400 \text{ nm}$  で  $99.1\%$  を示した。このことは、本発明による感光性ポリメチルシラザンが、高絶縁性、低誘電率、透明性に優れたパターン化可能な層間絶縁膜としても有用であることを示すものである。

#### 実施例 4

ポリフェニルシラザンの  $40\%$  ジブチルエーテル溶液に光酸発生剤  $\alpha, \alpha'$ -ビス(tert-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼンをポリフェニルシラザンに対して  $10$  重量% 添加し、さらに下式の増感色素チオピリリウム塩をポリフェニルシラザンに対して  $5$  重量% 添加した。



この溶液をシリコンウェハーにスピンコート(回転数  $1500 \text{ rpm}$ ) し、塗膜を形成させた。この塗膜を  $70^\circ\text{C}$  で  $20$  分間温風乾燥した後、所定のパターンを有するフォトマスクを介して高圧水銀灯の光を  $50 \text{ mJ/cm}^2$  照射した。

照射後、塗膜を純水中に  $2$  分間浸漬した。その後、TMAHの  $2\%$  水溶液(現像液)に塗膜を  $3$  分間浸漬したところ、塗膜の光照射部分が溶解してフォトマスクに由来するパターンが形成された。

パターンニング後の塗膜をホットプレートにより 150℃で3分間予備焼成した後、400℃の焼成炉内で1時間焼成して塗膜をセラミックス化した。焼成膜の膜厚は2.5μmであった。

焼成膜は、抵抗率  $7 \times 10^{-14}$  及び誘電率 2.9 を示した。また、焼成膜の透過率は、500nm で 99%、400nm で 96% を示した。このことは、本発明による感光性ポリフェニルシラザンが、高絶縁性、低誘電率、透明性に優れたパターン化可能な層間絶縁膜としても有用であることを示すものである。

#### 実施例 5

ポリフェニルシロキサザン（酸素含有率は Si に対して 10 原子%）の 15% ジブチルエーテル溶液に光酸発生剤  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス（*t*-ブチルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼンをポリフェニルシロキサザンに対して 10 重量% 添加し、さらに増感色素チオピリリウム塩を 5 重量% 添加した。

この溶液をシリコンウェハーにスピコート（回転数 1500 rpm）し、塗膜を形成させた。この塗膜を 80℃で3分間温風乾燥した後、所定のパターンを有するフォトマスクを介して高圧水銀灯の光を 50 mJ/cm<sup>2</sup> 照射した。

照射後、塗膜を純水中に2分間浸漬した。その後、TMAHの2%水溶液（現像液）に塗膜を3分間浸漬したところ、塗膜の光照射部分が溶解してフォトマスクに由来するパターンが形成された。

パターンニング後の塗膜をホットプレートにより 170℃で5分間予備焼成した後、400℃の焼成炉内で1時間焼成して塗膜をセラミックス化した。焼成膜の膜厚は0.35μmであった。

焼成膜は、抵抗率  $5 \times 10^{-14}$  及び誘電率 2.7 を示した。このことは、本発明による感光性ポリフェニルシロキサザンが、高絶縁性、低誘電率に優れたパターン化可能な層間絶縁膜としても有用であ

ることを示すものである。

#### 実施例 6

ポリメチルシラザンの 20%PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）溶液に、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと 6-ジアゾ-5, 6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフタレン-1-スルホン酸との（モノ、ジ、トリ混合）エステルをポリメチルシラザンに対して 5 重量%混合した。

この溶液をシリコンウェハーにスピンコート（3000rpm）し、塗膜を形成した。この塗膜を 90℃で 1 分間ホットプレート上で乾燥させ、所定のパターンを有するフォトマスクを介して高圧水銀灯の光を 40mJ 照射した。

照射後 10 分間空気中に放置した後、2.38%TMAH 水溶液に 1 分間浸漬したところ、光照射部が溶解し、フォトマスクに由来するパターンが得られた。

この膜を 400℃のクリーンオーブンで 30 分焼成した後、SEM 観察を行ったところ、最小線幅 0.5μm のパターンニングが確認できた。

#### 産業上の利用可能性

本発明によると、ポリシラザンに光酸発生剤を添加することにより、光をパターン状に照射することによりポリシラザンが分解し、その後の現像によりパターン化されたポリシラザン膜が得られる。

パターン化されたポリシラザン膜は、そのままフォトレジストとして用いることができる。本発明によるフォトレジストはポジ型であるため解像度が高く、しかも有機材料系のレジストよりも耐酸素プラズマ性が高くなる。特に、本発明によるポリシラザン膜は、耐酸素プラズマ性が高いため、2 層レジスト法におけるシリコン含有

レジストの代替材料として非常に有用である。

また、本発明によりパターン化されたポリシラザン膜を長時間放置又は焼成することにより、層間絶縁膜として好適な高耐熱性、低誘電率、透明性、等に優れたパターン化されたシリカ系セラミックス被膜が得られる。

本発明の感光性ポリシラザン組成物に増感色素を含めることにより、高圧水銀灯などの安価な光源を用いたポジ型パターンニングが可能となる。

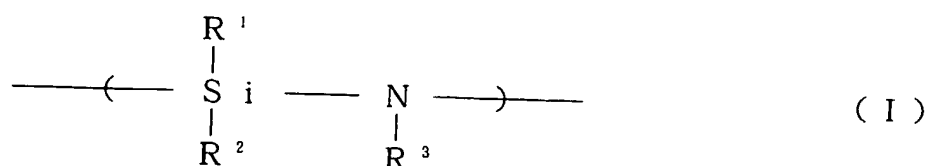
さらに、増感色素を含む本発明の組成物に酸化触媒を含めることにより、パターンニング後の被膜焼成時に当該増感色素を分解させることができ、液晶表示装置などの層間絶縁膜として有用な透明なシリカ系セラミックス被膜が得られる。

また、本発明による感光性ポリシラザン組成物に顔料を添加することにより、耐熱性、絶縁性、硬度に優れパターン精度の良好なカラーフィルターやブラックマトリックスを製作することができる。

## 請 求 の 範 囲

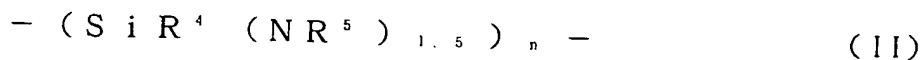
1. ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物。

2. 前記ポリシラザンが主として下記一般式 (I) :



(上式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、これらの基以外でケイ素又は窒素に直結する部分が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表す。) で表される骨格を含む数平均分子量 100 ~ 50,000 のポリシラザン又はその変性物であることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

3. 前記ポリシラザンが主として下記一般式 (II) :



(上式中、 $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、これらの基以外でケイ素又は窒素に直結する部分が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表し、ここで  $n$  は任意の整数である。) で表される骨格を含む数平均分子量 100 ~ 100,000 のポリシラザンであることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

4. 前記式 (II) 中、 $\text{R}^4$  がメチル基又はフェニル基であり且つ  $\text{R}^5$  が水素であることを特徴とする、請求の範囲第3項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

5. 前記ポリシラザンの変性物が、主たる繰り返し単位として— $(R Si N_3)$ —、— $(R Si N_2 O)$ —、— $(R Si N O_2)$ —及び— $(R Si O_3)$ —〔式中、Rはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基又はアルキルシリル基である〕を含む数平均分子量300～100,000のポリオルガノシロキサザンであることを特徴とする、請求の範囲第2項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

6. 前記光酸発生剤が過酸化物であることを特徴とする、請求の範囲第2項～第5項のいずれか一項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

7. 前記過酸化物がt-ブチルペルオキシベンゾエート、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、または $\alpha, \alpha'$ -ビス(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼンであることを特徴とする、請求の範囲第6項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

8. さらに増感色素を含むことを特徴とする、請求の範囲第1項～第7項のいずれか一項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

9. 前記増感色素がクマリン、ケトクマリン及びそれらの誘導体並びにチオピリリウム塩の中から選ばれたことを特徴とする、請求の範囲第8項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

10. さらに酸化触媒を含むことを特徴とする、請求の範囲第8項又は第9項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

11. 前記酸化触媒がプロピオン酸パラジウムであることを特徴とする、請求の範囲第10項に記載の感光性ポリシラザン組成物。

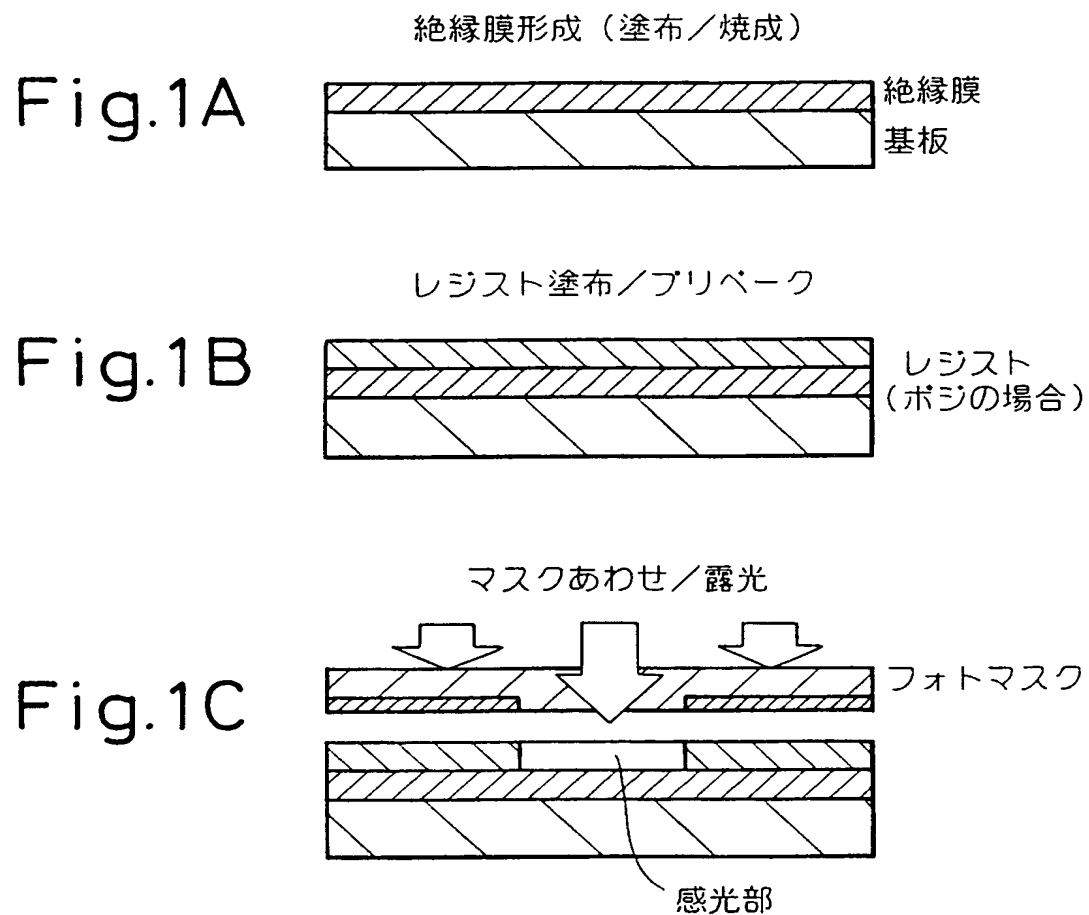
12. ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物の塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで

成る、パターン化されたポリシラザン膜の形成方法。

13. 前記溶解除去工程を弱アルカリ水溶液を用いて行うことを特徴とする、請求の範囲第12項に記載の方法。

14. 請求の範囲第12項に記載の方法により形成されたパターン化されたポリシラザン膜を、周囲雰囲気において放置又は焼成することによりシリカ系セラミックス被膜に転化させる工程を含んで成る、パターン化された絶縁膜の形成方法。

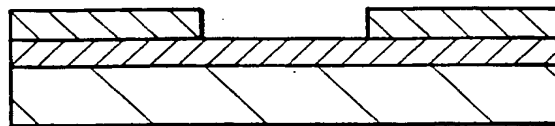






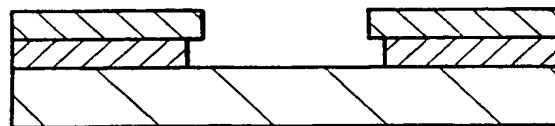
レジスト現象／ポストバーク

Fig.1D



絶縁膜エッチング

Fig.1E



レジストアッシング

Fig.1F

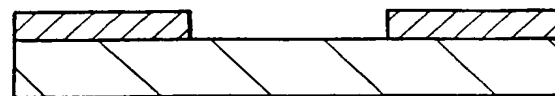




Fig.2A

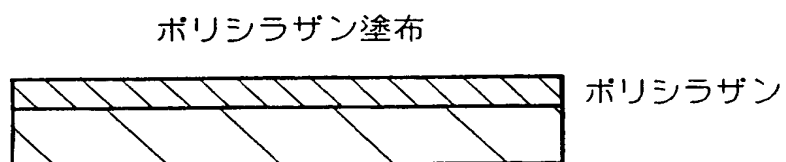


Fig.2B

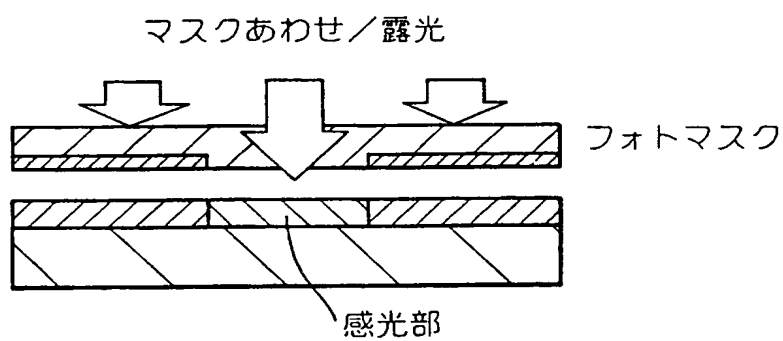


Fig.2C

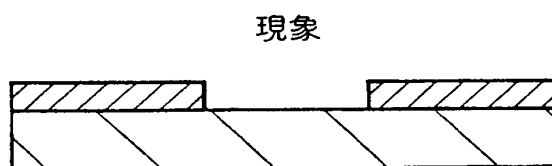


Fig.2D

